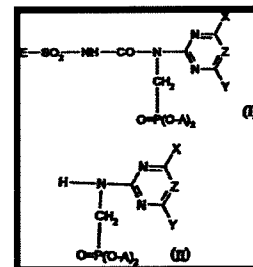


DELPHION**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION****Log Out** **Work Files** **Saved Searches****My Account**

Search: Quick/Number Boolean Advanced Der

Derwent Record☒ **Err****View:** [Expand Details](#) **Go to:** [Delphion Integrated View](#)**Tools:** Add to Work File: Create new Wor**Derwent Title:** **New substd. sulphonyl-urea cpds. - are useful as herbicides****Original Title:** ☒ **DE19501843A1: Substituierte Sulfonylhamstoffe****Assignee:** **BAYER AG** Standard company
Other publications from **BAYER AG (FARB)...****Inventor:** **DOLLINGER M; DUDAS J; NEMETH A; SANTEL H; SZALONTAI G; VASS A;****Accession/** **1996-287920 / 199650****Update:****IPC Code:** **C07F 9/6512 ; A01N 57/24 ; C07D 239/42 ; C07D 401/12 ; C07D 403/12 ; C07D 405/12 ; C07D 409/12 ; C07D 417/12 ; C07F 9/6558 ;****Derwent Classes:** **C02;****Manual Codes:** **C05-B01E**(P-C bond heterocyclic) , **C07-D12**(Pyrimidine) , **C07-D13**(Other heterocyclics, mononuclear with more than one N) , **C14-U01A**(Defoliants, desiccants, chemical mowing) , **C14-V02B**(Herbicide (selective) for cereal crop)**Derwent** (**DE19501843A**) The following are claimed:**Abstract:** (A) substd. sulphonyl-urea cpds. of formula (I), and salts of (I): A = alkyl; E = alkyl, aralkyl, aryl or heteroaryl (all opt. substd.); X = H, halo, OH, alkyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, amino, alkylamino or dialkylamino; Y = H, halo, OH, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, alkylamino or dialkylamino; Z = N or CT; T = H, halo, CN, alkyl, formyl, alkylcarbonyl or alkoxy carbonyl.

(B) 2-(dialkylphosphonomethyl-amino)-azine cpds. of formula (II):

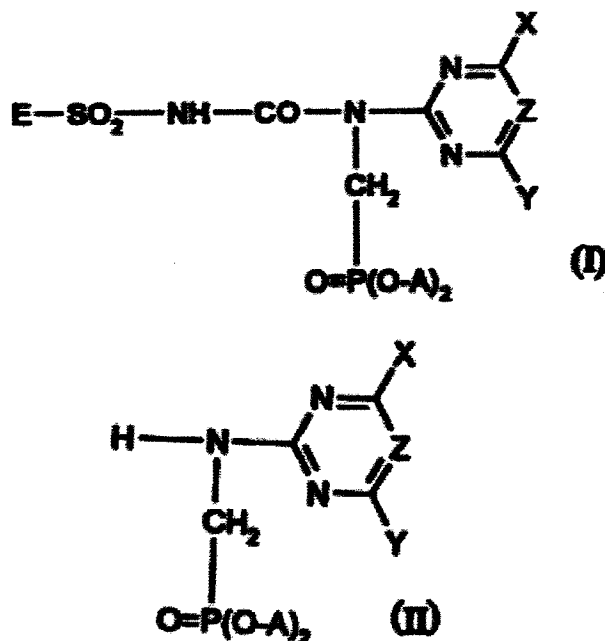
Use - (I) are useful as herbicides, e.g., defoliants, desiccants or, esp., weedkillers.

(I) are esp. useful for selectively combating mono- and dicotyledonous weeds in monocotyledonous crops, e.g., barley and wheat.

Application rates are 10-10000 (esp. 50-5000) g/ha.

(II) are useful as intermediates for (I).

Images:



Dwg.0/0

Family:

PDF Patent	Pub. Date	Derwent Update	Pages	Language	IPC Code
<input checked="" type="checkbox"/> DE19501843A1	* 1996-06-20	199630	16	German	C07F 9/6512
Local appls.: DE1995001001843 Filed:1995-01-23 (95DE-1001843)					

INPADOC
Legal Status:

First Claim:
[Show all claims](#)

[Show legal status actions](#)

1. Substituierte Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel (I), in welcher
 A für Alkyl steht,
 E für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und
 Hetaryl steht,
 X für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxy,
 Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino
 steht,
 Y für Wasserstoff Halogen, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy,
 Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino steht, und
 Z für N oder C-T steht, wobei
 T für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl, Formyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxy carbonyl
 steht,
 sowie pflanzenverträgliche Salze von Verbindungen der Formel (I).

Priority Number:

Application Number	Filed	Original Title
DE1994004444869	1994-12-16	

Chemical
Indexing Codes:

[Show chemical indexing codes](#)

Markush
Compound
Numbers:

[Show Markush numbers](#)

Ring Index
Numbers:

[Show ring index numbers](#)

Related
Accessions:

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C1996-092129	C		
1 item found			

Title Terms: NEW SUBSTITUTE SULPHONYL UREA COMPOUND USEFUL HERBICIDE

[Pricing](#) [Current charges](#)

Derwent Searches: [Boolean](#) | [Accession/Number](#) | [Advanced](#)

Data copyright Thomson Derwent 2003



Copyright © 1997-2007 The Tho

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact U](#)



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: 195 01 843.5
㉑ Anmeldetag: 23. 1. 95
㉒ Offenlegungstag: 20. 6. 96

㉓ Int. Cl.⁸:
C 07 F 9/6512
C 07 F 9/6558
C 07 D 401/12
C 07 D 403/12
C 07 D 405/12
C 07 D 409/12
C 07 D 417/12
C 07 D 239/42
A 01 N 57/24

DE 195 01 843 A 1

㉔ // C07F 9/6503,9/6553 (C07D 401/12,213:16)C07D 239:42 (C07D 403/12,231:14)C07D 239:60 (C07D 405/12,239:42)
C07D 311:76 (C07D 409/12,239:42)C07D 333:68 (C07D 417/12,239:42)C07D 277:76,C07F 9/40

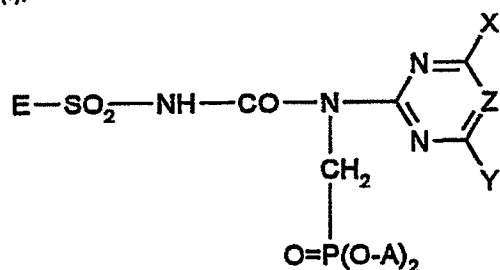
㉕ Innere Priorität: ㉖ ㉗ ㉘
16.12.94 DE 44 44 869.4

㉙ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉚ Erfinder:
Vass, András, Dr., Veszprém, HU; Dudás, József,
Veszprém, HU; Szalontai, Gábor, Dr., Veszprém,
HU; Németh, Agnes, Dr., Veszprém, HU; Dollinger,
Markus, Dr., 51381 Leverkusen, DE; Santel,
Hans-Joachim, Dr., 51371 Leverkusen, DE

㉛ Substituierte Sulfonylharnstoffe

㉜ Die Erfindung betrifft neue Sulfonylharnstoffe der Formel
(I).



in welcher
A für Alkyl steht,
E für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe
Alkyl, Arylalkyl, Aryl und Hetaryl steht,
X für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl,
Alkoxyalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl-
thio, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino steht,
Y für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl,
Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkyl-
amino steht, und
Z für N oder C-T steht, wobei
T für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl, Formyl, Alkylcar-
bonyl oder Alkoxy-carbonyl steht,
sowie pflanzenverträgliche Salze von Verbindungen der
Formel (I),
ferner ein Verfahren und neue Zwischenprodukte zu deren
Herstellung und deren Verwendung als Herbizide.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

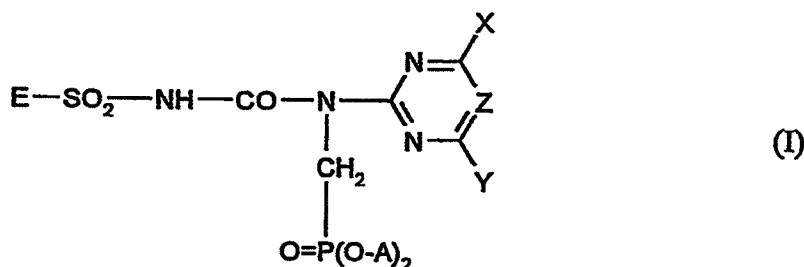
DE 195 01 843 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Sulfonylharnstoffe, welche an dem durch einen Azinylrest substituierten N-Atom der Sulfonylharnstoffgruppe zugleich durch einen Dialkylphosphonomethyl-Rest der generellen Formel $-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{O-Alkyl})_2$ substituiert sind, sowie ein Verfahren und neue Zwischenprodukte zu deren Herstellung und deren Verwendung als Herbizide.

Es ist bereits bekannt, daß strukturverwandte Sulfonylharnstoffe, welche an dem durch einen Azinylrest substituierten N-Atom der Sulfonylharnstoffgruppe durch einen Alkyloxymethyl-Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{O-Alkyl}$ oder durch einen Alkylcarbonyloxymethyl-Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO-Alkyl}$ substituiert sind, herbizide Eigenschaften aufweisen [vgl. DE-A-41 02 905 bzw. HU-P-92/02 183 (No. 21 761)]. Die Wirkung dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch nicht in allen Anwendungsbereichen voll zufriedenstellend.

Es wurden nunmehr neue substituierte Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel (I) gefunden,



in welcher

A für Alkyl steht,

E für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Hetaryl steht,

X für Wasserstoff Halogen, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino steht,

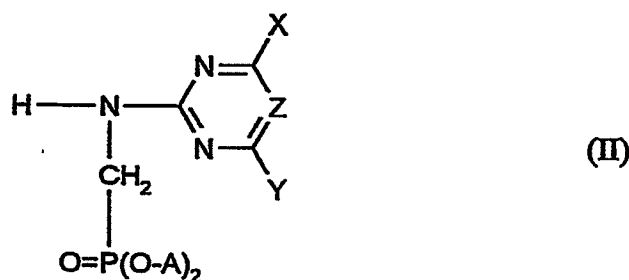
Y für Wasserstoff Halogen, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino steht, und

Z für N oder C—T steht, wobei

T für Wasserstoff Halogen, Cyano, Alkyl, Formyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxy carbonyl steht,

sowie pflanzenverträgliche Salze von Verbindungen der Formel (I).

Man erhält die neuen Sulfonylharnstoffe der Formel (I) und gegebenenfalls deren Salze, wenn man 2-(Dialkylphosphonomethyl-amino)-azine der Formel (II),



in welcher

A, X, Y und Z die oben bei Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, mit Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- bzw. Hetarylsulfonylisocyanaten der Formel (III),



in welcher

E die oben bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt und gegebenenfalls die so erhaltenen Produkte nach üblichen Methoden in Salze überführt.

Die neuen Sulfonylharnstoffe der Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide, insbesondere selektiv-herbizide Wirksamkeit aus.

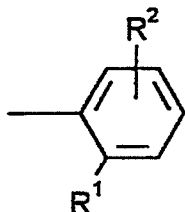
Überraschenderweise zeigen die neuen Verbindungen der Formel (I) erheblich bessere herbizide Wirkungen als vorbekannte, strukturverwandte Sulfonylharnstoffe gleicher Wirkungsrichtung.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I),

in welcher

A für C_1-C_6 -Alkyl steht,

E für den Rest



steht, worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C_1-C_6 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 -Alkylamino-carbonyl, Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino-carbonyl, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkoxy, Formyloxy, C_1-C_4 -Alkyl-carbonyloxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyloxy, C_1-C_4 -Alkylamino-carbonyloxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)aminosulfonyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist], für C_2-C_6 -Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist], für C_2-C_6 -Alkynyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist], für C_1-C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1-C_4 -Alkylsulfonyl substituiert ist], für C_1-C_4 -Alkylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1-C_4 -Alkylsulfonyl substituiert ist], für C_3-C_6 -Alkenyloxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiert ist], für C_2-C_6 -Alkenylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1-C_3 -Alkylthio oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C_3-C_6 -Alkynyloxy, C_3-C_6 -Alkynylthio oder für den Rest $-S(O)_p-R^3$ stehen, wobei

p für die Zahlen 1 oder 2 steht und

R^3 für C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkylamino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)amino oder für den Rest $-NHOR^4$ steht, wobei

R^4 für C_1-C_{12} -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, C_1-C_4 -Alkyl-carbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 -Alkylamino-carbonyl oder Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino-carbonyl substituiert ist], für C_3-C_6 -Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiert ist], C_3-C_6 -Alkynyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl- C_1-C_2 -alkyl Phenyl- C_1-C_2 -alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiert ist], für Benzhydryl oder für Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_2 -Fluoralkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Trifluormethylthio oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiert ist] steht,

R^1 und R^2 weiterhin für Phenyl oder Phenoxy, für Amino, C_1-C_4 -Alkylcarbonylamino, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonylamino, C_1-C_4 -Alkylaminocarbonyl-amino, Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino-carbonylamino, oder für den Rest $-CO-$ R^5 stehen, wobei

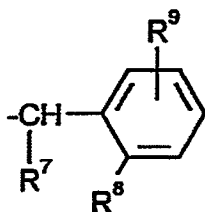
R^5 für C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_3-C_6 -Cycloalkoxy, C_3-C_6 -Alkenyloxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylamino, C_1-C_4 -Alkoxyamino, C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkyl-amino oder Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino steht [welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind],

R^1 und R^2 weiterhin für C_1-C_4 -Alkylsulfonyloxy, Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-aminosulfonylamino, Thiazolyloxy oder für den Rest $-CH=N-R^6$ stehen, wobei

R^6 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1-C_4 -Alkylsulfonyl substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_3-C_6 -Alkenyl oder C_3-C_6 -Alkynyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C_1-C_6 -Alkoxy, C_3-C_6 -Alkenoxy, C_3-C_6 -Alkinoxy oder Benzoyloxy, für Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino, Phenylamino, C_1-C_4 -Alkyl-carbonyl-amino, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonylamino, C_1-C_4 -Alkyl-sulfonylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonylamino steht,

worin weiter

E für den Rest



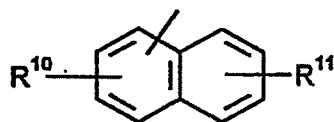
steht, worin

R⁷ für Wasserstoff oder C₁—C₄-Alkyl steht,

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁—C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Carboxy, C₁—C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁—C₄-Alkylsulfonyl oder Di-(C₁—C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen;

worin weiter

E für den Rest

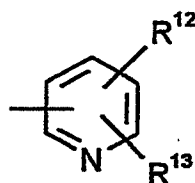


steht, worin

R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder C₁—C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] stehen;

worin weiter

E für den Rest

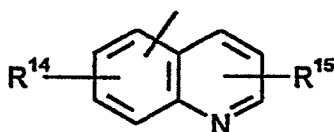


steht, worin

R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₂—C₄-Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁—C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], für C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylsulfinyl oder C₁—C₄-Alkylsulfonyl [welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind], sowie für Di-(C₁—C₄-alkyl)-aminosulfonyl, C₁—C₄-Alkoxy-carbonyl, Dimethylaminocarbonyl oder Dioxolanyl stehen;

worin weiter

E für den Rest

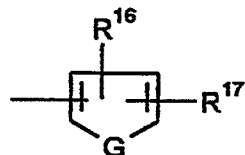


steht, worin

R¹⁴ und R¹⁵ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁—C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Brom substituiert ist], C₁—C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], für C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylsulfinyl oder C₁—C₄-Alkylsulfonyl [welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind] oder für Di-(C₁—C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen;

worin weiter

E für den Rest

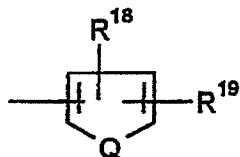


steht, worin

R¹⁶ und R¹⁷ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁—C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁—C₄-Alkoxy und/oder C₁—C₄-Halogenalkoxy substituiert ist], C₁—C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylsulfinyl oder C₁—C₄-Alkylsulfonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Di-(C₁—C₄-alkyl)-amino-sulfonyl, C₁—C₄-Alkoxy-carbonyl, Dioxolanyl oder 2-Thiazolyl stehen, und

G für Sauerstoff Schwefel oder die Gruppierung N—D steht, wobei
 D für Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiert ist],
 C₃—C₆-Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Nitro substituiert ist],
 C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxy-carbonyl oder Di-(C₁—C₄-alkyl)-aminocarbonyl steht;
 worin weiter
 E für den Rest

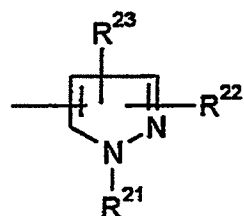
5



10

steht, worin
 R¹⁸ für Wasserstoff, C₁—C₅-Alkyl oder Halogen steht,
 R¹⁹ für Wasserstoff oder C₁—C₅-Alkyl steht und
 Q für Schwefel oder die Gruppierung N—R²⁰ steht, wobei
 R²⁰ für Wasserstoff oder C₁—C₅-Alkyl steht,
 worin weiter
 E für den Rest

15

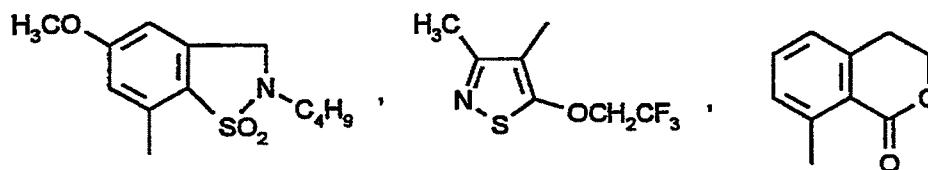


25

30

steht, worin
 R²¹ für Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl, Phenyl oder (Iso)Chinolinyl steht,
 R²² für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁—C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor
 substituiert ist], C₁—C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Dioxolanyl
 oder C₁—C₄-Alkoxy-carbonyl steht und
 R²³ für Wasserstoff, Halogen oder C₁—C₄-Alkyl steht,
 worin weiter
 E für eine der nachstehend aufgeführten Gruppierungen steht,

40



45

in welcher weiter
 X für Wasserstoff Fluor, Chlor, Brom, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₂-Alkoxy-C₁—C₂-alkyl, Bis-
 (C₁—C₂-Alkoxy)-C₁—C₂-alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Halogenalkylthio, Amino, C₁—C₄-Alkylamino, Dimethylamino oder Diethylamino steht,
 Y für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁—C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁—C₄-Alkoxy, Difluormethoxy,
 C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylamino, Dimethylamino oder Diethylamino steht,
 Z für N oder C—T steht, wobei
 T für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Formyl, Acetyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl
 steht.

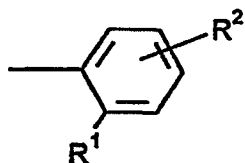
50

55

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Verbindungen der Formel (I),
 in welcher
 A für C₁—C₄-Alkyl steht,
 E für den Rest

60

65

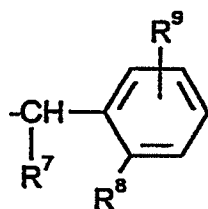


steht, worin

R^1 für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, C_1-C_3 -Alkylthio, C_1-C_3 -Alkylsulfinyl, C_1-C_3 -Alkylsulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, Diethylaminosulfonyl, N-Methoxy-N-methylaminosulfonyl, Phenyl, Phenoxy oder C_1-C_3 -Alkoxy-carbonyl steht und R^2 für Wasserstoff oder Chlor steht;

worin weiter

E für den Rest



steht, worin

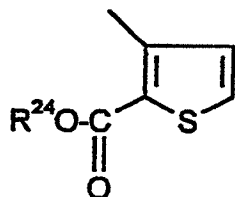
R^7 für Wasserstoff steht,

R^8 für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyl oder Dimethylsulfonyl steht und

R^9 für Wasserstoff oder Chlor steht;

worin weiter

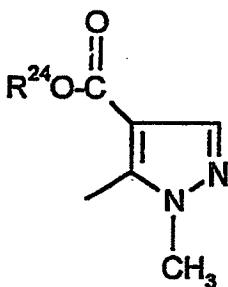
E für den Rest



steht, worin

R^{24} für C_1-C_2 -Alkyl steht, oder

E für den Rest



steht, worin

R^{24} für C_1-C_2 -Alkyl steht;

in welcher weiter

X für Wasserstoff Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Dimethoxymethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Diethylamino steht,

Y für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Difluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Diethylamino steht,

Z für N oder C-T steht, wobei

T für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl steht.

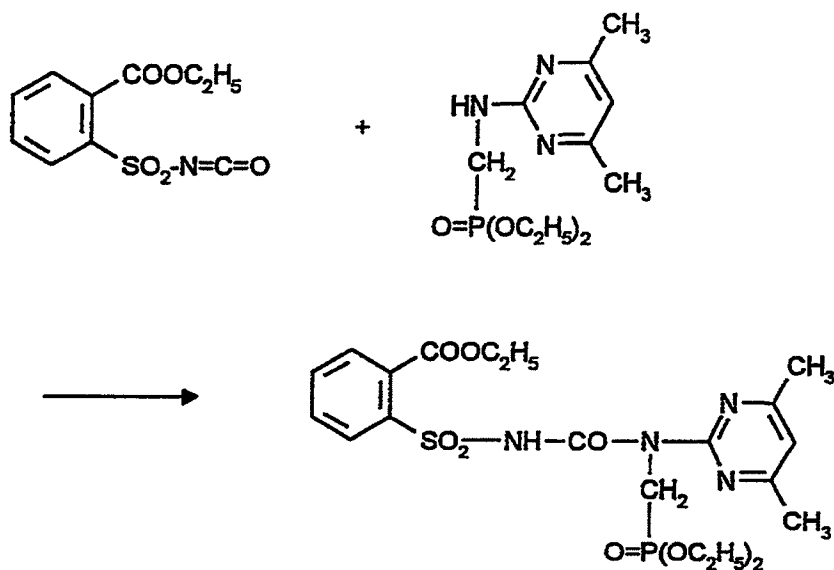
Die Erfindung betrifft weiter vorzugsweise pflanzenverträgliche Salze von Verbindungen der Formel (I) mit

Basen, wie z. B. Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, -hydrid, -amid oder -carbonat, Natrium- oder Kalium-C₁-C₄-alkanolaten, Ammoniak, C₁-C₄-Alkylaminen, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminen oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-aminen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen Bereichen bevorzugter Verbindungen, beliebig kombiniert werden.

Die bei den Restdefinitionen genannten Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl oder Alkenyl, auch in Kombination mit Heteroatomen, wie in Alkoxy oder Alkylthio, sind auch dann, wenn dies nicht ausdrücklich angegeben ist, geradkettig oder verzweigt.

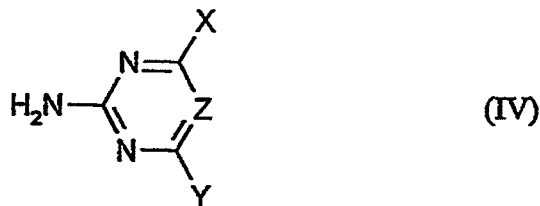
Verwendet man 2-(Diethylphosphonomethyl-amino)-4,6-dimethyl-pyrimidin und 2-Ethoxycarbonylsulfonylisocyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch folgendes Formelschema skizziert werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsstoffe zu verwendenden 2-(Dialkylphosphonomethyl-amino)-azine sind durch die obige Formel (II) allgemein definiert. In Formel (II) haben A, X, Y und Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Rahmen der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für A, X, Y und Z angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind noch nicht bekannt und sind als neue Stoffe ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die 2-(Dialkylphosphonomethyl-amino)-azine der Formel (II) können hergestellt werden, indem man 2-Amino-azine der Formel (IV),



in welcher

X, Y und Z die oben bei Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (wie z. B. Methanol, Ethanol, Benzol, Toluol oder Tetrahydrofuran) und in Gegenwart einer Base (wie z. B. Natrium-methanolat, Natrium-ethanolat, Triethylamin oder 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan [DABCO]) zunächst mit Paraformaldehyd [(CH₂O)_x] und anschließend mit einem Trialkylphosphit [P(O-Alkyl)₃] bei einer Temperatur zwischen 20°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 40°C und 100°C umgesetzt, wobei die Ausgangsstoffe Amin (IV), Paraformaldehyd und Trialkylphosphit im allgemeinen im Molverhältnis von 1:1,1-2,5 : 1,1-2,5, bevorzugt von 1 : 1,2 : 1,2, eingesetzt werden.

Der günstigste pH-Bereich für diese Umsetzung ist pH 8 bis 9 (vgl. Herstellungsbeispiele).

Die im Laufe der Umsetzung eintretende Phosphit/Phosphonat-Umlagerung oder -Isomerisierung verläuft wahrscheinlich analog zu literaturbekannten Isomerisierungen bei verwandten Umsetzungen.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonylisocyanate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In Formel (III)

DE 195 01 875 A1

hat E vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für E angegeben wurden.

Die Sulfonylisocyanate der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US-P-4 127 405, US-P-4 169 719, US-P-4 371 391, EP-A-7687, EP-A-13 480, EP-A-21 641, EP-A-23 141, EP-A-23 422, EP-A-30 139, EP-A-35 893, EP-A-44 808, EP-A-44 809, EP-A-48 143, EP-A-51 466, EP-A-64 322, EP-A-70 041, EP-A-173 312).

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der obigen Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt. Als solche Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methylethyl-, Methyl-isopropyl- und Methylisobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester und -ethylester, oder Dibutylphthalat, Nitroalkane wie Nitromethan und Nitroethan, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid. — Besonders bevorzugte Verdünnungsmittel sind Methylenchlorid (= Dichlormethan), Diethylether, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol und Toluol.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I) können zur Verkürzung der Reaktionszeit, bzw. um die Reaktion vollständig zu machen, als Reaktionshilfsmittel einige Tropfen oder aber eine äquimolare Menge einer Base zugegeben werden. Solche geeigneten Basen sind insbesondere tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, ferner stickstoffhaltige Heterocyclen, z. B. Pyridin oder Diazabicyclooctan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren innerhalb eines weiten Bereiches variiert werden und liegen im allgemeinen zwischen 0° C und 80° C, vorzugsweise zwischen 20° C und 50° C.

Die Umsetzungen werden bevorzugt bei atmosphärischem Druck vorgenommen, jedoch kann auch bei erhöhtem oder vermindertem Druck gearbeitet werden, gewünschtenfalls auch unter Verwendung eines Inertgases, z. B. Stickstoff.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls Salze hergestellt werden. Man erhält solche Salze in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, beispielsweise durch Lösen oder Dispergieren einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Methylenchlorid, Aceton, tert.-Butyl-methylether oder Toluol, und Zugabe einer geeigneten Base. Die Salze können dann — gegebenenfalls nach längerem Rühren — durch Einengen oder Absaugen isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe (einschließlich ihrer Salze) können als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z. B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen Kulturen, wie z. B. in Gerste und Weizen, vorzugsweise im Nachauflauf-Verfahren.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohol, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexan, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z. B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z. B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z. B. 2,4 D, 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z. B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z. B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z. B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propapham; Chloracetanilide, wie z. B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z. B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z. B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z. B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z. B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z. B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z. B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z. B. Mefenacet; Sulfonilharnstoffe, wie z. B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuronmethyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazolsulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiocarbamate, wie z. B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Exprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z. B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z. B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z. B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorchloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Auch die Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

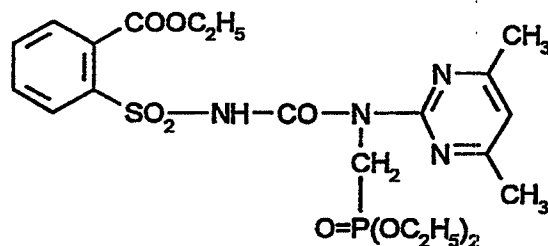
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 10 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 50 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

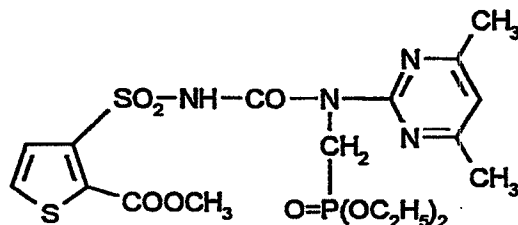
Beispiel 1



Eine Lösung von 2,55 g (0,01 Mol) 2-Ethoxycarbonyl-benzolsulfonylisocyanat in 10 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer Lösung von 2,73 g (0,01 Mol) 2-(Diethylphosphonomethyl-amino)-4,6-dimethyl-pyrimidin in 20 ml Dichlormethan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, dann wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Als Rückstand verblieb ein gelbliches Öl, das in 20 ml Diethylether gelöst und durch Abkühlen zur Kristallisation gebracht wurde. Das kristalline Produkt wurde abgesaugt, mit 3 ml Ether gewaschen und dann getrocknet.

Man erhielt 3,8 g (71,9% der Theorie) 1-(2-Ethoxycarbonyl-benzoylsulfonyl)-3-(diethylphosphonomethyl)-3-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff; Schmelzpunkt: 106–109°C.

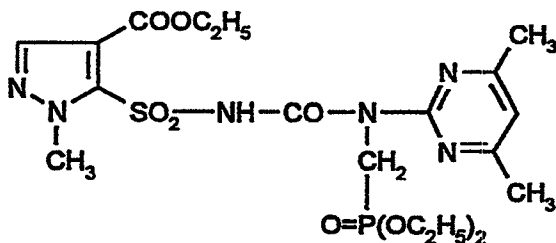
Beispiel 2



Eine Lösung von 2,47 g (0,01 Mol) (2-Methoxycarbonyl-thiophen-3-yl)-sulfonylisocyanat in 10 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 2,73 g (0,01 Mol) 2-(Diethylphosphonomethyl-amino)-4,6-dimethyl-pyrimidin in 20 ml Dichlormethan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, dann wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Als Rückstand verblieb ein farbloses Öl, das in Dimethylether gelöst und durch Abkühlen zur Kristallisation gebracht wurde. Das kristalline Produkt wurde abgesaugt, mit 5 ml Ether gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 3,6 g (69,2% der Theorie) 1-(2-Methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonyl)-3-(diethylphosphonomethyl)-3-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff; Schmelzpunkt: 130–135°C.

Beispiel 3



Eine Lösung von 2,59 g (0,01 Mol) (4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl)-sulfonylisocyanat in 10 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 2,73 g (0,01 Mol) 2-(Diethylphosphonomethyl-amino)-4,6-dimethyl-pyrimidin in 20 ml Dichlormethan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, dann wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert, wobei als Rückstand ein farbloses Öl erhalten wurde. Der ölige Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Silicagel/Essigsäureethylester als Laufmittel) gereinigt.

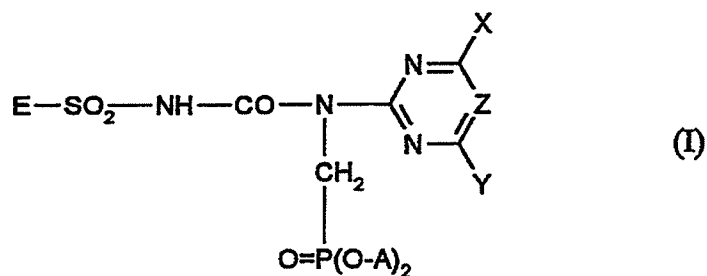
Man erhielt 3,1 g (58% der Theorie) 1-(1-Methyl-4-ethoxycarbonyl-pyrazol-5-ylsulfonyl)-3-(diethylphosphonomethyl)-3-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff in Form eines gelben Öls;

Brechungsindex n_D^{20} : 1.53245.

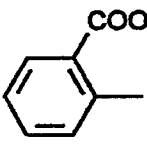
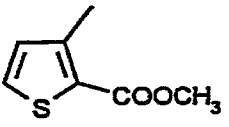
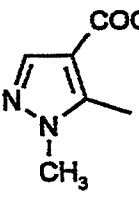
Analog zu den Beispielen 1 bis 3 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

Tabelle 1

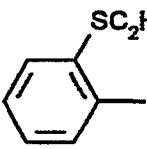
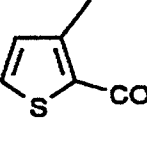
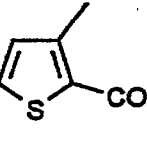
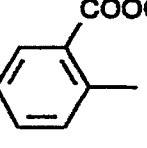
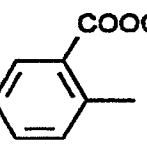
Weitere Herstellungsbeispiele für Verbindungen der Formel (I)



mit $\text{A} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Z} = \text{C}-\text{T}$ und $\text{T} = \text{H}$

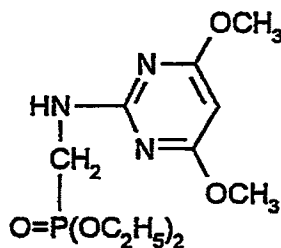
Beispiel Nr.	E	X	Y	Schmelzpunkt bzw. Brechungsindex
4		OCH_3	OCH_3	92-96°C
5		OCH_3	OCH_3	104-107°C
6		OCH_3	OCH_3	$n_D^{20} : 1.54044$

Beispiel Nr.	E	X	Y	Schmelzpunkt bzw. Brechungsindex
7		CH ₃	CH ₃	105-108°C
8		CH ₃	CH ₃	121-123°C
9		OCH ₃	OCH ₃	100-103°C
10		CH ₃	CH ₃	116-120°C
11		OCH ₃	OCH ₃	108-110°C
12		CH ₃	CH ₃	123-126°C

Beispiel Nr.	E	X	Y	Schmelzpunkt bzw. Brechungsindex
13		OCH ₃	OCH ₃	140-142°C
14		CH ₃	CH ₃	109-112°C
15		OCH ₃	OCH ₃	113-115°C
16		CH ₃	CH ₃	116-118°C
17		OCH ₃	OCH ₃	n _D ²⁰ : 1.54444

Herstellung der Zwischenprodukte der Formel (III)

Beispiel III-1



7,75 g (0,05 Mol) 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin wurden in 50 ml Ethanol gelöst; durch Zugabe von Natrium-ethanolat (NaOC₂H₅) wurde ein pH-Wert von 8 bis 9 eingestellt. Dann wurden 2,4 g (0,08 Mol) Paraformaldehyd [(CH₂O)_x] hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50°C erwärmt, wodurch eine klare Lösung entstand, und wurde für 2 bis 3 Stunden auf 50°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden

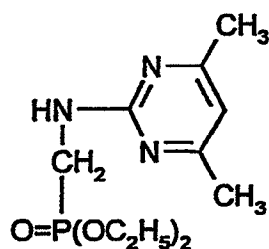
8,3 g (0,05 Mol) Triethyl-phosphit [= Phosphorigsäure-triethylester, $P(OC_2H_5)_3$] zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden auf $50^\circ C$ gehalten, danach wurde es in einem Rotationsverdampfer unter Vakuum (ca. 20 mbar) von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Eindampfrückstand wurde in einer kleinen Menge Essigsäureethylester gelöst und durch Säulenchromatographie (an Silicagel/Essigsäureethylester als Laufmittel) gereinigt.

Man erhielt 9,45 g (62% der Theorie) 2-(Diethylphosphonomethyl-amino)-4,6-dimethoxy-pyrimidin als weiße Festsubstanz;

Schmelzpunkt: $64-66^\circ C$ (umkristallisiert aus Diethylether).

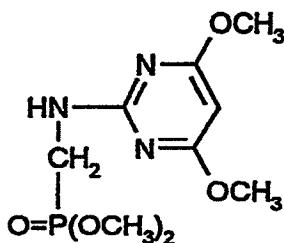
Analog zu Beispiel III-1 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des Verfahrens zur Herstellung der Zwischenprodukte der Formel (III) können auch die nachfolgend genannten Verbindungen hergestellt werden:

Beispiel III-2



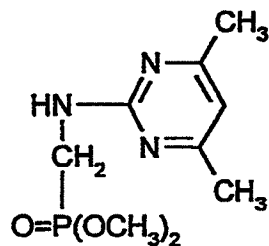
Brechungsindex n_D^{20} : 1.52242

Beispiel III-3



Schmelzpunkt: $85-87^\circ C$

Beispiel III-4



Schmelzpunkt: $88-90^\circ C$

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether.

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5—15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100% = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) hervorragende Wirkung. So zeigt beispielsweise die Verbindung von Herstellungsbeispiel 4 bei einer Aufwandmenge von 60 g/ha, bei sehr guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z. B. Gerste und Weizen (Wirkung jeweils 0%), starke Wirkung gegen Unkräuter, z. B. gegen Abutilon (100%), Amaranthus (100%), Datura (80%), Matricaria (100%), Polygonum (80%), Stellaria (95%), Xanthium (100%).

Beispiel B

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

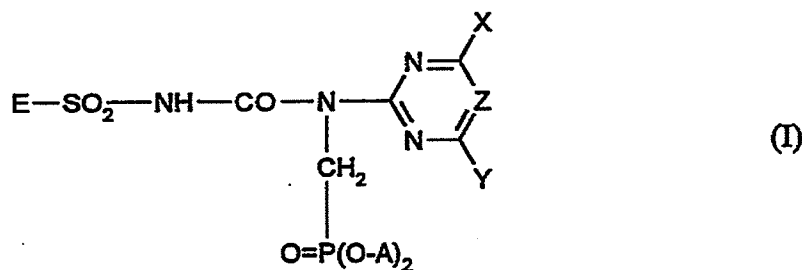
Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100% = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) ausgezeichnete Wirksamkeit.

Patentansprüche

1. Substituierte Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel (I),



in welcher

A für Alkyl steht,

E für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Hetaryl steht,

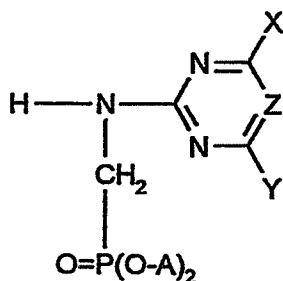
X für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino steht,

Y für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino steht, und

Z für N oder C—T steht, wobei

T für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl, Formyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxy carbonyl steht, sowie pflanzenverträgliche Salze von Verbindungen der Formel (I).

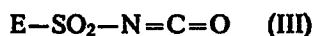
2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-(Dialkylphosphonomethyl-amino)-azine der Formel (II),



(II)

in welcher

A, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
mit Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- bzw. Hetarylsulfonylisocyanaten der Formel (III),



in welcher

E die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Reaktionshilfsmittels umgesetzt und gegebenenfalls die so erhaltenen Produkte nach üblichen Methoden in
Salze überführt.

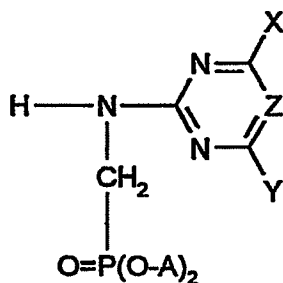
3. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I)
gemäß Anspruch 1.

4. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von
unerwünschtem Pflanzenwachstum.

5. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der
allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

6. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der
allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln ver-
mischt.

7. 2-(Dialkylphosphonomethyl-amino)-azine der Formel (II),



(II)

in welcher

A für Alkyl steht,

X für Wasserstoff Halogen, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio,
Halogenalkylthio, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino steht,

Y für Wasserstoff Halogen, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino
oder Dialkylamino steht, und

Z für N oder C—T steht, wobei

T für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl, Formyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxy carbonyl steht.